

JP06299146

TI - Prepn. of silica-coated fluorescent substance - by feeding plasma onto fluorescent substance to form coating film

DC - L03 X26

PA - (DAIE ) MITSUBISHI CABLE IND LTD

PR - 93.04.20 93JP-116500

NUM - 1 patent(s) 1 country(s)

PN -- JP06299146 A 94.10.25 \* (9502) 5p C09K-011/02

AP -- 93JP-116500 93.04.20

IC1 - C09K-011/02

IC2 - C09K-011/56 C23C-016/40 H01J-009/22 H01J-061/42

AB - JP06299146 A

Tetramethylsilane gas and/or oxidising reactive gas is converted to plasma by plasma CVD method and is fed onto powder fluorescent substance to form a coating film consisting of silica on the surface of fluorescent substance particles. The coating film has a thickness of less than 30, pref. about 10 to 1 microns. The fluorescent substance includes Cu, Mn, Al, Ag, Cl or Br-activated zinc sulphide and cadmium sulphide, rare earth-activated yttrium oxide, etc. and has an average particle diameter of larger than 1, pref. 5 to 50 microns. The oxidising gas includes oxygen gas, ozone, water vapour, etc. The fluorescent substance powder should pref. be in fluidised bed by use of carrier gas. For better results, the fluorescent substance is also covered with a coating film which contains highly dielectric substance such as Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and TbTiO<sub>3</sub>.

ADVANTAGE - The silica coating film stops water and prevents deterioration of fluorescent substance and fluorescent substance which has improved brightness of luminescence and extended service life and is suitable for lighting unit and display device is obtained. (Dwg.1/3)

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/02		A 9159-4H		
	11/56	C P C 9159-4H		
C 2 3 C 16/40		8116-4K		
H 0 1 J 9/22		Z 7250-5E		
	61/42	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-116500

(22)出願日 平成5年(1993)4月20日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 馬場 俊之

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 葛下 弘和

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 諸岡 成治

福岡県福岡市東区美和台3丁目29番2号

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

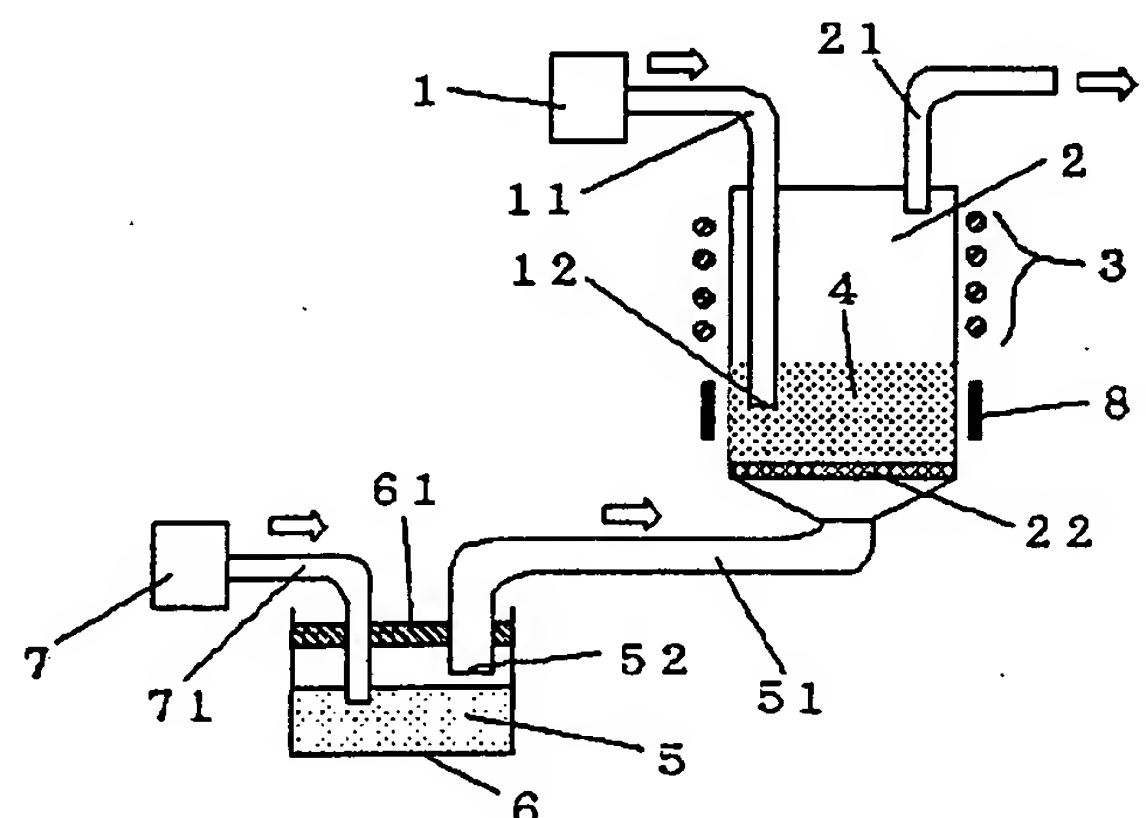
(54)【発明の名称】 シリカ被覆蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 蛍光体自体の劣化を防止しつつ遮水性に優れたシリカコーティング膜を形成できて輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れたシリカ被覆蛍光体を得られる製造方法を開発すること。

【構成】 テトラメチルシランガス(51)又は/及び酸化ガス(1)をプラズマCVD方式によりプラズマ化(2)したのち、それを蛍光体粉末(4)上に供給してシリカからなるコーティング膜を形成するシリカ被覆蛍光体の製造方法。

【効果】 水酸基不含有のシリカコーティング膜を形成できて水酸基除去用の後処理を省略でき、シリカコーティング膜の成膜速度に優れて被覆蛍光体を効率よく製造できる。またピンホール等の欠陥部の少ないシリカ膜を形成でき、表面に凹凸のある蛍光体もカバレッジ性よく滑らかな表面状態に被覆でき被覆状態が良好なシリカ被覆蛍光体を得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラメチルシランガス又は／及び酸化ガスをプラズマCVD方式によりプラズマ化したのち、それを蛍光体粉末上に供給してシリカからなるコーティング膜を形成することを特徴とするシリカ被覆蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蛍光体の劣化を防止したシリカ被覆蛍光体の製造方法に関し、得られたシリカ被覆蛍光体は輝度や発光寿命、その維持性に優れて照明装置や表示装置等の発光型装置などに好ましく用い

## 【0002】

【従来及び先行の技術】従来、蛍光ランプやEL発光体等の照明装置、電子装置用観察スクリーン等の表示装置などにおける発光部の形成に用いる蛍光体は、水分で劣化して発光力や輝度が低下することからシリカ膜で被覆する対策が採られており、かかるシリカ被覆蛍光体の製造方法として熱CVD方式やゾル・ゲル方式でシリカコーティング膜を形成する方法が知られていた（特開昭61-23678号公報）。

【0003】しかしながら、コーティング膜形成時の加熱反応で蛍光体が熱劣化し、コーティング膜で被覆する前よりも輝度等が低下したり、劣化速度も速くなって寿命がより短縮化されるなどの致命的な問題点があった。

【0004】前記に鑑みて本発明者らが属するグループは、テトラエトキシシランガス又は／及び酸化ガスをプラズマ形成雰囲気下に配置してプラズマ化したのち、それを蛍光体粉末上に供給してシリカからなるコーティング膜を形成する方法を開発した。かかるプラズマCVD方式によれば加熱反応を要しないので蛍光体自体の熱劣化を回避することができる。しかしながら、形成されるシリカコーティング膜が遮水性に乏しいためか被覆蛍光体が水分劣化しやすいことが判明した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、蛍光体自体の劣化を防止しつつ遮水性に優れるシリカコーティング膜を形成できて輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れるシリカ被覆蛍光体を得られる製造方法の開発を課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラメチルシランガス又は／及び酸化ガスをプラズマCVD方式によりプラズマ化したのち、それを蛍光体粉末上に供給してシリカからなるコーティング膜を形成することを特徴とするシリカ被覆蛍光体の製造方法を提供するものである。

## 【0007】

【作用】プラズマCVD方式で原料ガス等を予めプラズ

マ化して蛍光体粉末上に供給する上記の方法により、蛍光体自体の熱劣化等を防止できて輝度の低下や寿命の短縮化を回避でき、輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れるシリカ被覆蛍光体を得ることができる。

【0008】また前記の場合に原料ガスとしてテトラメチルシランガスを用いることにより遮水性に優れるシリカコーティング膜を形成することができる。かかる結果より、すなわち原料ガスにテトラメチルシランガスとテトラエトキシシランガスを用いた場合の相違より、原料ガスの相違が形成シリカコーティング膜における水酸基の含有割合や緻密性等の膜状態、あるいは成膜速度による膜厚やピンホール等の被覆状態などが変化し、遮水性に影響を及ぼすものと考えられる。

## 【0009】

【実施例】本発明の製造方法は、原料ガス及び反応ガスを用いて蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成して被覆蛍光体を得るものであり、その場合に原料ガス又は／及び反応ガスをプラズマCVD方式により予めプラズマ化してそれを蛍光体粉末上に供給すると共に、原料ガスにテトラメチルシランガス及び反応ガスに酸化ガスを用いてシリカからなるコーティング膜を形成するものである。

【0010】図1に本発明実施用の装置を例示した。この装置は、反応ガス及び原料ガスの供給系と密閉型の反応管2を有してなる。反応ガスの供給系はポンベ1と供給管11からなり、反応管2は減圧ポンプ（図示せず）に連通する排気管21を有して減圧雰囲気形成と共に、反応管内のガスを排気できるようになっている。

【0011】反応管2の外周には、反応管内部における供給管11に対応させて高周波コイル3が配置されており、その配置はかかる高周波コイルの配置域からなるプラズマ形成雰囲気の域外に蛍光体粉末を位置させるように部分的なものとされている。なお供給管11の開口末端12は、高周波コイル3の配置域を通過してその域外に配置される蛍光体粉末4の配置部分に達している。

【0012】原料ガスの供給系は、原料液5の貯蔵容器6と供給管51からなり、供給管51はその一端52が貯蔵容器の密閉蓋61の内部に開口すると共に、他端がフィルター22を介して反応管2の底部に連通している。前記フィルター22は、その上に蛍光体の粉末4を保持するためのものである。

【0013】原料ガスはキャリアガスを介し移送され、キャリアガスの供給系はポンベ7と供給管71からなる。キャリアガスは、かかる供給系を介して貯蔵容器6の原料液中に供給される。なお反応管2の外周における高周波コイル3の配置域の下部にはヒーター8が設けられており、必要に応じて蛍光体粉末4等を加熱できるようになっている。

【0014】前記装置による本発明の実施は、排気管21を介し反応管2内を0.05～5 Torr程度の真空



度に維持しつつ供給管11等を通し酸素ガスからなる反応ガスを反応管内に供給し、高周波コイル3の配置域を通過する際にそれをプラズマ化して開口末端12より蛍光体粉末4の上に供給する。

【0015】一方、供給管71等を通しテトラメチルシランからなる原料液6の内部にキャリアガスを供給し気化したテトラメチルシランガスと共に供給管51、フィルター22を介して蛍光体粉末4の上に供給する。これにより蛍光体粉末上で、酸素ガスのプラズマ化処理で生成した酸素ラジカルないし酸素プラズマがテトラメチルシランガスを分解しつつ反応するプラズマCVD方式が達成されてシリカからなるコーティング膜が形成され、蛍光体粉末がシリカで被覆される。

【0016】なお前記においてテトラメチルシランの沸点は常温に近いことから、必要に応じ冷却手段を用いる要のある液状体としてでなく、ポンプ等を介して直接ガス状態で供給することもできる。

【0017】本発明においてシリカコーティング膜の形成に際しては、蛍光体粉末4を浮遊させて流動層化することが個々の蛍光体粉末の全表面に均一厚のシリカコーティング膜を安定に形成する点より好ましい。蛍光体粉末4の流動層化は、原料ガスやキャリアガス等の供給圧を介して行う方式などの適宜な方式で行ってよく、必要に応じ攪拌羽根等の適宜な攪拌手段を併用して蛍光体粉末の流動状態の良好化をはかることもできる。

【0018】また緻密なコーティング膜を形成する点よりは、前記図例のヒーター8を介するなどして蛍光体粉末4を加熱することが好ましい。その加熱処理では蛍光体粉末の熱劣化を防止する必要がある、従って蛍光体粉末が熱劣化する温度以下の適宜な温度で加熱処理してよいが、一般には300℃以下の温度で行われる。

【0019】本発明は、テトラメチルシランガス及び酸化ガスを用いて少なくともその一方をプラズマ化するプラズマCVD方式を利用して蛍光体粉末上にテトラメチルシランガスの分解反応物からなるシリカコーティング膜を形成するものであるが、最終目的物の被覆蛍光体は前記シリカコーティング膜以外のコーティング膜を有するものであってもよい。

【0020】前記したシリカコーティング膜以外の必要に応じて設けるコーティング膜については、蛍光体粉末の使用目的等に応じて適宜に決定することができる。またその形成は、上記シリカコーティング膜の形成方法に準じたプラズマCVD方式による方法などの適宜な方法で行ってよい。

【0021】従って、かかるコーティング膜を形成するための原料、反応ガスとしては、プラズマCVD方式によるガス状態の原料及び反応ガスの一方又は双方のプラズマ化を介して原料ガスの分解反応物を形成できる適宜な形態のものを用いる。特に原料については、固体、液体、気体のいずれの形態でも用いる。なお固体、液

体からなる原料の場合、加熱処理や減圧処理、バブリング等の適宜な方式でガス化して原料ガスを形成してよい。

【0022】前記の原料ないし原料ガスの一般的な形態としては、例えば金属等のコーティング膜形成成分の水素化物、ハロゲン化物、アセチルアセトネート化物、アルコキシド化物、アルキル化物などがあげられる。また反応ガスとしては、酸素ガス、オゾン、水蒸気、窒素ガスなどの酸化性のガスが用いられる。

【0023】本発明においては、テトラメチルシラン等の原料ガス、酸素ガス等の酸化性反応ガスのキャリアとして必要に応じキャリアガスが用いられる。特に蛍光体粉末を流動層化する場合にはキャリアガスの併用が好ましい。キャリアガスとしては、例えばアルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、窒素ガス、それらの混合ガスなどの反応に関与しにくい適宜なガスを用いてよい。

【0024】前記の如くシリカコーティング膜以外の必要に応じて設けるコーティング膜の種類は任意であるが、輝度の向上に有効なものとしては高誘電体からなるコーティング膜などがあげられる。高誘電体層を含むコーティング膜構造は、低電圧で高電界を形成できて蛍光体を高輝度に発光させることができ、かつ蛍光体の発光特性を低下させることなく耐水性を付与できて発光特性が低下しにくいシリカ被覆蛍光体とすることができる。なおコーティング膜は、2種以上の化合物が混合してなる複合層や傾斜機能層などとして形成することもできる。

【0025】前記の高誘電体からなるコーティング膜の例としては、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、PZT ( $\text{PbZrO}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ の固溶体)、PLZT (PZTのLa添加物)、 $\text{SrTiO}_3$ などの高誘電率で透光性の金属酸化物系化合物などからなるものがあげられる。

【0026】なお必要に応じてシリカ以外の水分遮蔽性のコーティング膜を設けることもでき、その例としては、誘電率を高めた $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ の如きガラス系化合物や、アルミナ、窒化珪素などの水分が透過しにくいセラミックの如き透光性の非晶質体などからなるものがあげられる。

【0027】図2、図3に本発明によるシリカ被覆蛍光体を例示した。4が蛍光体粉末、41がシリカコーティング膜、42が他種のコーティング膜である。各コーティング膜の厚さは適宜に決定してよいが、一般には30  $\mu\text{m}$ 以下、就中10nm~1  $\mu\text{m}$ 程度とされる。なお2層以上のコーティング膜を設ける場合、シリカコーティング膜は、水分遮蔽による長寿命化等の点より外側に設けることが有利である。

【0028】なお本発明によるシリカ被覆対象の蛍光体粉末については特に限定はない。一般には、硫化亜鉛や硫化カドミウム亜鉛を銅、マンガ、アルミニウム、

銀、塩素、ホウ素などで活性化したものや、希土類賦活酸化イットリウム等の酸化物が用いられる。蛍光体粉末の粒径についても任意であるが、一般には平均粒径に基づき1 $\mu\text{m}$ 以上、就中5 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ が好ましい。シリカによる被覆対象の蛍光体粉末は、予め他種膜で被覆したものであってもよい。

#### 【0029】実施例1

図1に示した装置を用い、反応促進のため250 $^{\circ}\text{C}$ に維持した反応管内のガラスフィルター上に平均粒径20 $\mu\text{m}$ のZnSを20g保持し、それに貯蔵容器に原料液としてSi(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れてそれにアルゴンガスを10cc/分の速度で供給しつつ発生した原料ガスと共にZnS部に供給して流動層とし、一方、反応ガスに酸素ガスをを用いてそれを150cc/分の速度で供給しつつ高周波コイル域に50Wの条件で13.56MHzの高周波を印加して酸素ガスをプラズマ化し、発生した酸素ラジカル、ないし酸素プラズマを流動層化したZnS部に供給する操作を約10分間続けてシリカ被覆ZnSを得た。得られたシリカ被覆ZnSにおけるシリカコーティング膜は、厚さ0.2 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0030】比較例1

平均粒径20 $\mu\text{m}$ のZnSをそのまま用いた。

#### 【0031】比較例2

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>に代えてSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>を用い、コーティング膜形成時間を2時間としたほかは実施例1に準じて厚さ0.2 $\mu\text{m}$ のシリカコーティング膜を有するシリカ被覆ZnSを得た。

#### 【0032】比較例3

約650 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した平均粒径20 $\mu\text{m}$ のZnSにSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>ガスと酸素ガスを供給して流動層として反応させる熱CVD方法で厚さ0.2 $\mu\text{m}$ のシリカコーティング膜を有するシリカ被覆ZnSを得た。

#### 【0033】比較例4

平均粒径20 $\mu\text{m}$ のZnSをSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>のエタノール液にディップコーティングしそれを酸素雰囲気下に約650 $^{\circ}\text{C}$ に加熱する操作を繰返すゾル・ゲル方法で厚さ0.2 $\mu\text{m}$ のシリカコーティング膜を有するシリカ被覆

ZnSを得た。

#### 【0034】評価試験

##### Si-OH吸収

実施例1又は比較例2 $\sim$ 5で得たシリカ被覆ZnSの赤外吸収スペクトルを調べ、Si-OHに基づく吸収スペクトルを調べた。

##### 【0035】輝度特性

厚さ50 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムからなるベース基板の片面に、銀粉含有の樹脂ペーストを部分塗布して幅2mmの集電帯を形成後、ITOを分散含有させたフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる透明導電塗料を塗布して厚さ約5 $\mu\text{m}$ の透明電極層(700 $\Omega/\square$ )を形成し、その上にリード電極を付設後、実施例1又は比較例1 $\sim$ 5で得たZnS(シリカ被覆体を含む)を分散含有するフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液を塗布して厚さ約50 $\mu\text{m}$ の発光層を形成した。

【0036】他方、前記と同じ材質のベース基板の片面に銀粉含有の導電性塗料を塗布して厚さ約5 $\mu\text{m}$ の背面電極層を形成してリード電極を付設し、前記で得たベース基板と共にその層付設側を内側にして、チタン酸バリウム含有のフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる厚さ約30 $\mu\text{m}$ の塗布層(絶縁層を兼ねる接着層)を介して接着し、その接合体の上下に厚さ100 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム(PET)又はポリクロロトリフルオロエチレンフィルム(PCTFE)を配置し、その周縁を接着して密封構造としEL発光体を得た。

【0037】前記のEL発光体の初期輝度(駆動電圧:100V)を測定後、それを40 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RHの雰囲気下、かつ100V、400Hzによる駆動状態下に放置し輝度が初期輝度の半分となる半減期を調べた。

【0038】前記の結果を表1に示した。なお輝度特性は、実施例1の場合を100としてその相対割合を示した。

#### 【表1】

	Si-OH 吸収	初期 輝度	PET封止 輝度半減期	PCTFE封止 輝度半減期
実施例1	なし	100	100	100
比較例1	—	100	10	80
比較例2	大	100	10	40
比較例3	中	20	60	80
比較例4	小	20	50	80

## 【0039】

【発明の効果】本発明によれば、蛍光体自体の熱劣化やプラズマによる損傷を防止しつつ水酸基を実質的に含有せずに遮水性に優れたシリカコーティング膜を有する被覆蛍光体を得ることができる。従ってシリカ膜より水酸基を除去するための後処理を省略でき、またシリカコーティング膜の成膜速度に優れて被覆蛍光体を効率よく製造することができる。さらにピンホール等の欠陥部の少ないシリカ膜を形成でき、表面に凹凸のある蛍光体もカバレッジ性よく滑らかな表面状態に被覆でき被覆状態が良好で輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れたシリカ被覆蛍光体を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

\* 【図1】製造装置の説明図。

【図2】シリカ被覆蛍光体の拡大断面図。

【図3】他のシリカ被覆蛍光体の拡大断面図。

【符号の説明】

2：反応管

20 11：反応ガスの供給管

3：高周波コイル

4：蛍光体粉末

41：シリカコーティング膜

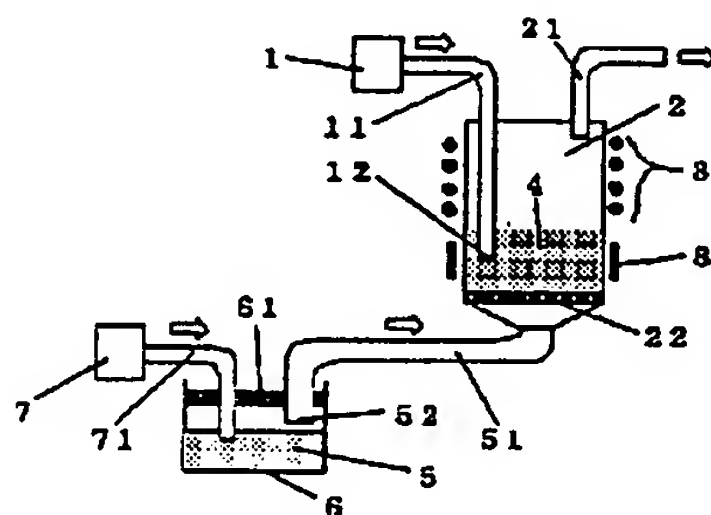
42：他種のコーティング膜

5：原料液

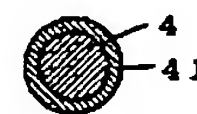
51：原料ガスの供給管

\*

【図1】



【図2】



【図3】

